

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

В. И. ЛЮТИН, А. Г. ТУТОВ, В. В. ИЛЮХИН, академик Н. В. БЕЛОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО К, Ni-ФОСФАТА KNiPO_4

Ортофосфаты щелочных катионов с двухвалентными переходными металлами группы железа и общей брутто-формулой AMPO_4 , где $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, привлекают к себе внимание прежде всего в связи с необычными магнитными свойствами (¹⁻⁴). Первые в этом ряду — соединения Li и Na — относятся к структурному типу оливина (⁵), в рамках которого реализуется двойное гетеровалентное замещение: $\text{Mg} + \text{Si} \rightarrow \text{Li}, \text{Na} + \text{P}$. Структура калиевого ортофосфата была неизвестна, и интерес к нему со стороны и кристаллохимиков, и физиков стимулировал расшифровку последней.

В нашем распоряжении были мелкие прозрачные монокристаллы KNiPO_4 , полученные М. К. Чижовым при спонтанной кристаллизации* из исходной пихты: $\text{NiO} + \text{K}_2\text{HPO}_4$ в эквимолярном отношении. Приводимая формула KNiPO_4 удовлетворительно согласуется с данными химического анализа Я. С. Каменцева: $\text{NiO} - 38,19$; $\text{K}_2\text{O} - 24,21$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 36,26$ вес. %.

При пикнометрической плотности $3,23 \text{ г/см}^3$ в ромбической ячейке с параметрами $a = 8,64$; $b = 9,28$; $c = 4,93 \text{ \AA}$ (⁴) содержится $Z = 4$ формульных единицы. Определяемая по погасаниям рентгеновская группа $mmmPna$ — содержит две федоровских: $Pnam$ и $Pna2_1$. Статистический анализ интенсивностей по (⁶) не позволил сделать однозначный выбор, и поэтому расшифровка структуры проводилась в рамках низшей ф.гр. $Pna2_1$.

Послуживший основой для расчета $P(uvw)$ экспериментальный набор F_{hkl}^2 включал более 500 ненулевых отражений $hk0 - hk4$, зарегистрированных на линейном автоматическом дифрактометре Хильгер (экви-наклонная схема, MoK_α -излучение, балансные фильтры Y и Zr ($\sin \theta / \lambda \leq \leq 0,8$). В экспериментальные интенсивности была введена поправка на поглощение (сферический образец $\phi \approx 0,4 \text{ мм}$, $\mu R = 1,24$).

Таблица 1

Координаты базисных атомов в KNiPO_4

Атом	x/a	y/b	z/c	B_j	Атом	x/a	y/b	z/c	B_j
Ni	0,154	0,043	0,988	0,42	O ₂	0,453	0,416	0,174	0,67
K	—0,001	0,316	0,512	1,04	O ₃	0,185	0,481	0,194	0,83
P	0,291	0,374	0,051	0,42	O ₄	0,286	0,388	0,739	0,86
O ₁	0,265	0,220	0,134	1,15					

Структура решена методом ромбов (⁷). В реальной функции Патерсона $P(uvw)$ путем построения функций минимализации (⁸) были выделены основные и спутные ромбы и после их согласования (^{7, 8}) — базисный отрезок. Дальнейшая минимализация по рецептам (⁸) выделила 5 из 7 базисных атомов. Два цикла построения $\rho(xyz)$ привели к полной модели структуры при $R = 0,10$. Уточнение позиционных параметров по (⁹) привело к $R_{hkl} = 0,075$. Введение индивидуальных тепловых попра-

* Условия синтеза: раствор KCl , температура 1100°C с последующим понижением до 800°C при скорости (охлаждения) 3° в час (⁴).

вок снизило R до 0,053, а с учетом экстинкции для наиболее сильных отражений — до 0,046.

Заключительные координаты базисных атомов и рассчитанные межатомные расстояния приведены в табл. 1 и 2.

Высокозарядный компактный P^{5+} расположен в почти правильном тетраэдре: $P-O = 1,52-1,57 \text{ \AA}$ при разбросе ребер $2,41-2,58 \text{ \AA}$. Для Ni проявилась необычная координация: пять его лигандов отстоят на $1,95-2,18 \text{ \AA}$ при шестом соседе, удаленном на $3,42 \text{ \AA}$. Координационный полиэдр-пятивершинник, который можно описать как тетрагональную пирамиду или полуоктаэдр со сломленным по диагонали основанием, был уже

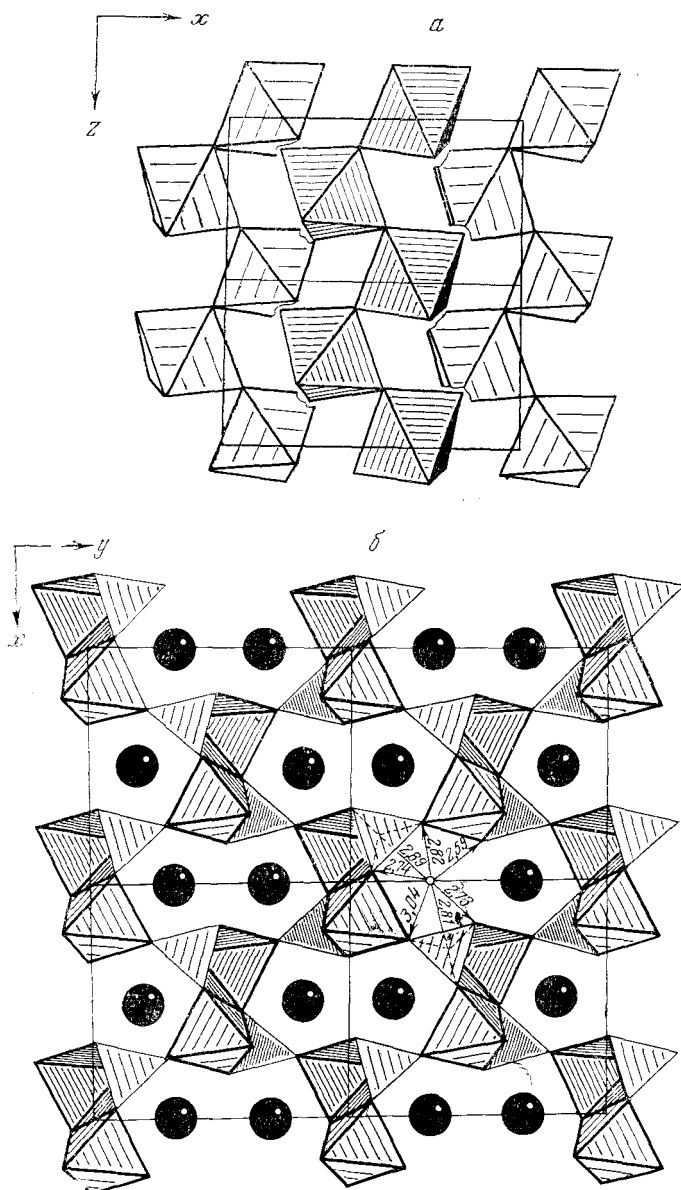


Рис. 1. $KNiPO_4$. а — проекция xz структуры в полиэдрах. Выделены цепочки из Ni-пятивершинников, параллельные $[001]$. Более светлые полиэдры на уровнях $y \sim 0$ и 1, более темные — на уровне $y \sim 1/2$; б — проекция xy . Выделены торцы цепочек из Ni-пятивершинников и связующие их Р-тетраэдры (темные на $z \sim 0$, светлые на $z \sim 1/2$). Кружки — катионы К; для одного из них показаны расстояния до $6 + 1$ лигандов

Таблица 2
Межатомные расстояния в структуре KNiPO_4
(в Å)

Ni - пятивершинник	P - тетраэдр
Ni — O ₁ = 2,00	P — O ₁ = 1,52
— O ₂ = 1,99	— O ₂ = 1,57
— O ₂ ^{**} = 2,18	— O ₃ = 1,53
— O ₃ = 2,08	— O ₄ = 1,54
— O ₄ [*] = 1,95	O ₁ — O ₂ = 2,50
K-семивершинник	O ₁ — O ₃ = 2,52
K — O ₁ ^{**} = 2,82	O ₁ — O ₄ = 2,51
— O ₁ = 3,04	O ₂ — O ₃ = 2,41
— O ₂ ^{**} = 2,74	O ₂ — O ₄ = 2,58
— O ₃ ^{***} = 2,59	O ₃ — O ₄ = 2,56
— O ₃ = 2,73	
— O ₄ = 2,81	
— O ₄ ^{**} = 2,89	

* Атомы, связанные с базисными плоскостью *n*.
** Атомы, связанные с базисными плоскостью *a*.
*** То же, осью 2_1 .

Таблица 3
Формальный баланс валентностей в KNiPO_4

Катион	Анион			
	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄
K	2/7	1/7	2/7	2/7
Ni	2/3	4/5	2/5	2/5
P	1 1/4	1 1/4	1 1/4	1 1/4
$\sum \frac{w_i}{n_i}$	1,93(6)	2,19(2)	1,93(6)	1,93(6)

PO_4 имеет общее ребро с Ni-пятивершинником одной колонки и общую вершину с другим Ni-полиэдром той же колонки. Своей четвертой вершиной P-тетраэдр замыкается на Ni-пирамиду из другой колонки.

В ажурном каркасе из (Ni + P)-полиэдров создаются каналы вдоль [001]; их и заполняют крупные катионы K, также образующие бесконечные колонки, параллельные только что разобранным никелевым.

Ожидавшаяся из подобия формул близость KNiPO_4 к ларсениту PbZnSiO_4 (возможное двойное изоморфное замещение $\text{K} + \text{P} \rightarrow \text{Pb} + \text{Si}$ при близких Ni и Zn, по аналогии с $\text{Li} + \text{P} \rightarrow \text{Mg} + \text{Si}$ (9)) не подтвердилась; но зато неожиданно с химической точки зрения проявилось подобие геометрической постройки калий-никелевого фосфата KNiPO_4 с натриевым цирконосиликатом $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ (13). В последнем также «качающиеся» Zr-колонки цементируются друг с другом с помощью Si-тетраэдров, но если в центросимметричном цирконосиликате Si-тетраэдры поочередно «смотрят» вдоль оси *z* то «донышками», то «носами», то в ацентричном фосфате носики всех тетраэдров-связок направлены в одну сторону и, возможно, что с этой полярностью частично связаны необычные физические свойства KNiPO_4 .

Формальный баланс валентности в структуре приведен в табл. 3.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 VII 1972

ранее зафиксирован для Fe в фенаксите (10), для Mg в вагнерите (11) и для Cu в синтетическом $\text{Na}_2\text{CuSi}_2\text{O}_{10}$ (12), но для Ni встречен впервые.

У крупного щелочного K в рыхлом семивершиннике из семи расстояний K — O (восьмой сосед отстоит на 3,74 Å) одно более короткое — 2,59 Å, одно удлиненное — 3,04 Å при прочих пяти 2,73–2,89 Å, близких к среднему — 2,80 Å.

Архитектурный остов KNiPO_4 составляют балки-колонки, пропизывающие ячейку в направлении [001]. Эти колонки барочного типа (качающиеся) из Ni-полиэдров панизанных на винтовую ось 2_1 и соединяющихся друг с другом одиночными вершинами (рис. 1). На ячейку приходится две таких цепочки: исходная (в начале ячейки) и, как то обычно в псевдоцентрированных группах $D_{2h}^{16} = Pnat$ и $C_{2v}^9 = Pna'_{21}$, связанная с ней отражением в плоскости *n* (или *a*) цепочка в середине ячейки. Псевдоцентрирующая колонка непосредственно не имеет общих элементов ни с исходной, ни с ее трансляционными аналогами, но материально связана с ними через P-тетраэдры, на двух высотах: $z \sim 0$ и $z \sim 1/2$. Каждый тетраэдр

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Mercier, J. Gareyte, E. F. Bertaut, C. R., **264B**, № 13, 979 (1967).
- ² M. Mercier, P. Bauer, B. Fouilleux, C. R., **267B**, № 25, 1345 (1968).
- ³ M. Mercier, E. F. Bertaut et al., Solid St. Commun., **7**, № 1, 149 (1969).
- ⁴ А. Г. Тутов, С. А. Кнжаев, М. Р. Чижов, Тез. Всесоюзн. конфер. по магнетизму, Красноярск, 1971.
- ⁵ H. Strunz, Mineralogische Tabellen. 5 Aufl., Leipzig, 1970.
- ⁶ H. Foster, A. Hargreaves, Acta crystallogr., **16**, 1131 (1963).
- ⁷ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев, Н. В. Белов, ДАН, **192**, № 1, 86 (1970).
- ⁸ Э. А. Кузьмин, В. П. Головачев и др., Кристаллография, **18**, 54 (1973).
- ⁹ А. Б. Товбис, Б. М. Щедрин, Кристаллография, **15**, 1127 (1970).
- ¹⁰ В. П. Головачев, Автореф. кандидатской диссертации, М., 1970.
- ¹¹ A. Coda, G. Guiseppe, C. Tadipi, Atti Acad. Lincei, **43**, 242 (1967).
- ¹² А. Н. Корнев, Б. А. Максимов и др., ДАН, **205**, № 4 (1972).
- ¹³ Е. Н. Треушников, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, **190**, № 4 (1970).